

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012386492

WPI Acc No: 1999-192599/199917

XRAM Acc No: C99-056755

XRPX Acc No: N99-141063

Magnetite particles containing continuous silicon distribution - with increased concentration at surface and including metal component bonded to silicon, useful as magnetic toner

Patent Assignee: MITSUI MINING & SMELTING CO (MITG); MITSUI MINING & SMELTING CO LTD (MITG)

Inventor: HASHIUCHI M; MIWA M; MIYAZONO T

Number of Countries: 027 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 905088	A1	19990331	EP 98117989	A	19980923	199917 B
JP 11157843	A	19990615	JP 9897306	A	19980409	199934
US 6013193	A	20000111	US 98157992	A	19980922	200010
JP 3224774	B2	20011105	JP 9897306	A	19980409	200172

Priority Applications (No Type Date): JP 9897306 A 19980409; JP 97259665 A 19970925

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 905088	A1	E	12	C01G-049/08	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 11157843	A	8	C01G-049/00
-------------	---	---	-------------

US 6013193	A		C01G-049/08
------------	---	--	-------------

JP 3224774	B2	8	C01G-049/00	Previous Publ. patent JP 11157843
------------	----	---	-------------	-----------------------------------

Abstract (Basic): EP 905088 A

NOVELTY - Magnetite particles contain a continuous distribution of a silicon compound which is exposed on the surface of the particles, and have the outer shell coated with a metal component bound to the silicon component.

DETAILED DESCRIPTION - The silicon component is 0.2-1.0 wt.%, based on magnetite and expressed as silicon, in the region from the centre to the surface, and is 0.01-0.03 wt.% exposed on the particle surface, and the metal component (MC) is Zn, Mn, Ca, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti or Ce.

An **INDEPENDENT CLAIM** describes a process for producing the particles by (i) mixing an aqueous solution containing a ferrous salt, a silicon component, and 1.0-1.1 equivalents alkali metal base (based on iron); (ii) effecting an oxidizing reaction on the solution at pH 7-10; (iii) adding supplementary iron corresponding to 0.9-1.2 equivalents on the initial alkali during the reaction; (iv) continuing the oxidation reaction while maintaining the mixture at pH 6-10; and (v) adding at least one MC, after the supplementary iron addition and before completion of the oxidation reaction, while adjusting the concentration of the metal component(s) to be higher in the outer shell and a superficial portion of the particle.

USE - The particles are used in magnetic toners for electrostatic copying, and black pigment powders for paints.

ADVANTAGE - Preferred properties of e.g. oil absorption and electrical charge are obtained with smaller amounts silicon and metal components than for prior compositions, and with a distribution throughout the particle with the higher concentrations at the surface.

Dwg.0/0

Title Terms: MAGNETITE; PARTICLE; CONTAIN; CONTINUOUS; SILICON; DISTRIBUTE;

INCREASE; CONCENTRATE; SURFACE; METAL; COMPONENT; BOND; SILICON; USEFUL;
MAGNETIC; TONER

Derwent Class: E31; G01; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): C01G-049/00; C01G-049/08

International Patent Class (Additional): C09C-001/24; G03G-009/083;

H01F-001/11

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-P05; E31-P05C; E35; E35-U02; E35-U04; E35-W;

G01-A01; G01-A02; G01-A03; G01-A05; G01-A06; G01-A07; G01-A08

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C

Chemical Fragment Codes (M3):

- *01* A313 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M730 M782 M903 M904 Q333 R032
R10662-K R10662-M R10662-Q
- *02* A548 A940 A960 A970 C710 C730 M411 M417 M730 M782 M903 M904 Q333
R032 R10325-K R10325-M R10325-Q
- *03* A220 A940 A960 A970 C710 C730 M411 M417 M730 M782 M903 M904 Q333
R032 R06646-K R06646-M R06646-Q
- *04* A758 A940 A960 A970 C710 C730 M411 M417 M730 M782 M903 M904 Q333
R032 R11791-K R11791-M R11791-Q
- *05* A424 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M730 M782 M903 M904 Q333 R032
R06944-K R06944-M R06944-Q
- *06* A427 C710 C810 M411 M730 M782 M903 M904 Q333 R032 R07934-K R07934-M
R07934-Q
- *07* A426 A940 C108 C316 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 M411 M730
M782 M903 M904 M910 Q333 R032 R01729-K R01729-M R01729-Q
- *08* A426 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M730
M782 M903 M904 Q333 R032 R04232-K R04232-M R04232-Q
- *09* A425 C710 C810 M411 M417 M730 M782 M903 M904 Q333 R032 R21659-K
R21659-M R21659-Q
- *10* A428 A940 A960 A970 C710 C730 M411 M417 M730 M782 M903 M904 Q333
R032 R11235-K R11235-M R11235-Q
- *11* A428 A940 C108 C316 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 M411 M730
M782 M903 M904 M910 Q333 R032 R01803-K R01803-M R01803-Q
- *12* A111 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M730 M782 M903 M904 M910 Q333 R032 R01543-K R01543-M R01543-Q
- *13* A350 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M730 M782 M903 M904 Q333 R032
R13747-K R13747-M R13747-Q
- *14* A422 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M730 M782 M903 M904 Q333 R032
R19161-K R19161-M R19161-Q
- *15* A430 C710 C810 M411 M417 M730 M782 M903 M904 Q333 R032 R06421-K
R06421-M R06421-Q

Derwent Registry Numbers: 1508-S; 1508-U; 1543-S; 1543-U; 1729-S; 1729-U;
1803-S; 1803-U

Specific Compound Numbers: R10662-K; R10662-M; R10662-Q; R10325-K; R10325-M
; R10325-Q; R06646-K; R06646-M; R06646-Q; R11791-K; R11791-M; R11791-Q;
R06944-K; R06944-M; R06944-Q; R07934-K; R07934-M; R07934-Q; R01729-K;
R01729-M; R01729-Q; R04232-K; R04232-M; R04232-Q; R21659-K; R21659-M;
R21659-Q; R11235-K; R11235-M; R11235-Q; R01803-K; R01803-M; R01803-Q;
R01543-K; R01543-M; R01543-Q; R13747-K; R13747-M; R13747-Q; R19161-K;
R19161-M; R19161-Q; R06421-K; R06421-M; R06421-Q

<01>

001 018; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83;
R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82 H0215;
H0022 H0011; M9999 M2299; M9999 M2062; M9999 M2368; S9999 S1376;
P1150 ; P1285
002 018; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; ND01; B9999 B4568-R; B9999 B5287
B5276; B9999 B3430 B3372; B9999 B5209 B5185 B4740; B9999 B5196
B5185 B4740; B9999 B4751 B4740
003 018; R00901 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00
E01; R00843 G0760 G0022 D01 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D59 D65 D75 D84
F39 E00 E01; H0226

<02>

001 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
D88; R01130 G0351 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51
D53 D58 D63 D87 F41 F89; H0022 H0011; S9999 S1387; P1741 ; P0088
002 018; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; ND01; B9999 B4568-R; B9999 B5287
B5276; B9999 B3430 B3372; B9999 B5209 B5185 B4740; B9999 B5196
B5185 B4740; Q9999 Q6791; N9999 N6439; B9999 B5094 B4977 B4740;
B9999 B5618 B5572; K9449
003 018; R01694 D00 F20 O- 6A Si 4A; A999 A237; S9999 S1514 S1456
004 018; R04617 G2299 G2266 D01 D11 D10 D50 D86 F82 F86; A999 A033

<03>

001 018; P1456 P1445 F81 F86 D01 D11 D50 D82 Si 4A; S9999 S1376; A999
A033; A999 A782

Generic Compound Numbers: 0000-52301-K; 0000-52301-U

Key Word Indexing Terms:

01 0000-52301-CL, USE

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-157843

(43)公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51)Int.Cl.⁴

識別記号

F I

C 0 1 G 49/00

C 0 1 G 49/00

A

G 0 3 G 9/083

G 0 3 G 9/08

3 0 1

H 0 1 F 1/11

H 0 1 F 1/11

M

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-97306

(22)出願日 平成10年(1998) 4月 9 日

(31)優先権主張番号 特願平9-259665

(32)優先日 平 9 (1997) 9 月25日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72)発明者 橘内 正親

岡山県玉野市日比6丁目1-1

(72)発明者 宮園 武志

岡山県玉野市日比6丁目1-1

(72)発明者 三輪 昌宏

岡山県玉野市日比6丁目1-1

(74)代理人 弁理士 光石 俊郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 マグネタイト粒子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 吸油量、電気抵抗、磁気特性、耐環境性等の諸特性をバランス良く向上させた、特に静電複写磁性トナー用材料粉、塗料用黒色顔料粉の用途に主に用いられるマグネタイト粒子を提供する。

【解決手段】 粒子の内部から外部へ連続的にケイ素成分を、マグネタイトに対してその存在量をケイ素に換算して0.2~1.0wt%含有し、粒子表面には0.01~0.3wt%露出し、かつケイ素成分と結合したZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物によって粒子外殻を被覆した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子の中心から表面へ連続的にケイ素成分を、マグネタイトに対してその存在量をケイ素に換算して0.2～1.0wt%含有し、粒子表面には0.01～0.3wt%露出し、かつケイ素成分と結合したZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物によって粒子外殻を被覆したことを特徴とするマグネタイト粒子。

【請求項2】 請求項1において、マグネタイト粒子の外殻部と内殻部とでFeに対するZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti各成分の濃度が外殻部の方が高く、かつ表層部の方が高くなるように勾配をつけ、かつ、粒子全体中のZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti各成分の総量が各金属元素に換算してマグネタイト粒子に対して0.2～4.0wt%であることを特徴とするマグネタイト粒子。

【請求項3】 請求項1又は2において、吸油量が20mL/100g以下、電気抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以上、高温高湿下で吸湿させた後の含有水分率が0.5%以下であることを特徴とするマグネタイト粒子。

【請求項4】 請求項1又は2において、残留磁化 σ_r が6emu/g以下、凝集度が35%以下であることを特徴とするマグネタイト粒子。

【請求項5】 主成分が第一鉄塩である水溶液と、ケイ素成分及び、鉄に対して1.0～1.1当量のアルカリを混合し、pHを7～10に維持して酸化反応を行い、反応の途中で当初のアルカリに対して0.9～1.2当量となる不足の鉄を追加した後、引き続きpH6～10に維持して酸化反応を行い、不足の鉄を追加した以降にZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分を添加し、かつ該金属成分の濃度が粒子外殻部の方が高く、かつ表層部の方が高くなるように調整することを特徴とするマグネタイト粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はマグネタイト粒子に関し、詳しくは粒子中心と表面の双方にケイ素成分と鉄以外の金属元素を含有し、とりわけ粒子表面近傍に分散したケイ素成分と金属元素の量、及び表面に露出したケイ素成分を制御することにより、吸油量、電気抵抗、磁気特性、耐環境性等の諸特性をバランス良く向上させた、特に静電複写磁性トナー用材料粉、塗料用黒色顔料粉の用途に主に用いられるマグネタイト粒子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近電子複写機、プリンター等の磁性トナー用材料として、水溶液反応によるマグネタイト粒子

が広く利用されている。磁性トナーとしては各種の一般の現像特性が要求されるが、近年、電子写真技術の発達により、特にデジタル技術を用いた複写機、プリンターが急速に発達し、要求特性がより高度になってきた。すなわち、従来の文字以外にもグラフィックや、写真等の出力も要求されており、特にプリンターの中には1インチ当たり1200ドット以上の能力の物も現れ、感光体上の潜像はより精密になってきている。その為、現像での細線再現性の高さが強く要求されている。

【0003】例えば特開平5-72801号公報において、磁性トナーについて開示されている。それによると磁性粉として、抵抗は高く、流動性の良い物が望まれている。

【0004】特開平5-100474号公報において、磁性トナーについて開示されている内容に、磁性酸化鉄は耐環境性の面でいまだ改良すべき点を有していると記載のある様に、トナー製造において種々の特性を満足した上に、更に耐環境性（耐吸湿性）に優れた磁性粉が望まれている。

【0005】特開平7-239571号公報においても同様に磁性粉の耐環境性、特に高温高湿下における問題点がある事を指摘している。

【0006】特開平3-1160号公報にて磁性トナーについて開示されている内容に、多様な環境下において満足させる為には、高抵抗化や低吸湿が必要となる旨が記載されている。又、画像への飛び散りをなくす為には、低保磁力、低残留磁化の物が望まれている。

【0007】つまり、これらの要求を満足させる為には、通常磁性粉に要求される特性のみならず、特に抵抗、流動性、耐環境性、磁気特性のバランスに優れた磁性粉を提供する必要がある。従来、マグネタイト粒子において種々の改善が行われてきた。

【0008】例えば特開昭61-155223号公報、特開昭62-278131号公報、特開昭62-24412号公報等においては、ケイ素成分を粒子粉末内部のみに含有したマグネタイト粒子がそれぞれ開示されている。これらの粒子では、画像濃度が改善された画質が得られるものの未だ不十分である。さらに、これらの提案によるマグネタイト粒子は、流動性が悪くしかも、輸送時の振動等により、粉体の充填密度が上がりすぎ、トナー化時の作業性を著しく低下させるという問題がある。

【0009】特開平5-213620号公報においては、ケイ素成分を中心と表面部にわけ、残留磁化のバランスよく、流動性も良好であり、抵抗の高いマグネタイト粒子が開示されている。ところが、細線再現性が改善された画質が得られるものの、吸湿により環境安定性に問題がある。

【0010】また、特開平7-267646号公報においては、無水ケイ酸を用いて、耐吸湿性、磁気特性に優れた磁性粉が開示されている。しかし、使用されている

ケイ素成分が無水ケイ酸であり、粒子生成反応途中から無水ケイ酸を添加するという記載にあるように、マグネタイト粒子内で無水ケイ酸が独立した微粒子として存在する上、粒子中心部にはケイ素成分がないことにより、残留磁化が高く、また、流動性においても未だ不十分である。

【0011】さらに、特開平9-59025号公報においては、ケイ素等を使用し、流動性や黒色度に優れた磁性粉が開示されている。しかし粒子径の割に保磁力が高いため、画像の細線化の改良及び流動性において、未だ不十分である、という問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれら従来技術の課題を解決すべくなされたもので、残留磁化と保磁力が低く、電気抵抗が高く、しかも作業性、流動性、分散性及び耐環境性に優れたマグネタイト粒子およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討の結果、マグネタイト粒子の中心にケイ素成分、鉄以外の金属成分を含有するのみならず、粒子の外殻部にケイ素成分と結合した、Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物によって粒子外殻を被覆させ、かつ粒子表面にケイ素成分を0.01~0.3wt%露出させることで上記目的が達成しうることを見出して本発明に到達した。なお、本発明で外殻部とは、粒子表面より鉄(Fe)を粒子内の全Feに対して、40wt%溶解させたところまでの部分を粒子外殻部とし、そこから中心までを内殻部とする。

【0014】かかる知見に基づく、本発明の【請求項1】のマグネタイト粒子の発明は、粒子の中心から表面へ連続的にケイ素成分を、マグネタイトに対してその存在量をケイ素に換算して0.2~1.0wt%含有し、粒子表面には0.01~0.3wt%露出し、かつケイ素成分と結合したZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物によって粒子外殻を被覆したことを特徴とする。なお、以下ケイ素成分量はケイ素に換算していることを指す。

【0015】本発明の【請求項2】のマグネタイト粒子の発明は、請求項1において、マグネタイト粒子の外殻部と内殻部とでFeに対するZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti各成分の濃度が外殻部の方が高くなるように勾配をつけ、かつ、粒子全体中のZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti各成分の総量が各金属元素に換算してマグネタイト粒子に対して0.2~4.0wt%であることを特徴とする。

【0016】本発明の【請求項3】のマグネタイト粒子の発明は、請求項1又は2において、吸油量が20mL/100g以下、電気抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以上、高温高湿下で吸湿させた後の含有水分率が0.5%以下であることを特徴とする。

【0017】本発明の【請求項4】のマグネタイト粒子の発明は、請求項1又は2において、残留磁化 σ_r が6emu/g以下、凝集度が35%以下であることを特徴とする。

【0018】本発明の【請求項5】のマグネタイト粒子製造方法の発明は、主成分が第一鉄塩である水溶液と、ケイ素成分及び、鉄に対して1.0~1.1当量のアルカリを混合し、pHを7~10に維持して酸化反応を行い、反応の途中で当初のアルカリに対して0.9~1.2当量となる不足の鉄を追加した後、引き続きpH6~10に維持して酸化反応を行い、不足の鉄を追加した以降にZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分を添加し、かつ該金属成分の濃度が粒子外殻部の方が高く、かつ表層部の方が高くなるように調整することを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0020】本発明のマグネタイト粒子の発明は、①粒子の中心から表面へ連続的にケイ素成分を、マグネタイトに対してその存在量をケイ素に換算して0.2~1.0wt%含有し、②粒子表面にはケイ素成分が0.01~0.3wt%露出し、③かつケイ素成分と結合したZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物によって粒子外殻を被覆してなるものである。

【0021】本発明のマグネタイト粒子は粒子のケイ素成分が中心から表面へ連続的に含有すること、及び表面にケイ素を含有することが必要である。マグネタイト粒子の中心にケイ素が存在しても、表面にケイ素成分の一部が露出していなければ流動性に劣り、電気抵抗の改善寄与が少なくなる方向となる。また、粒子表面のみにケイ素成分が存在する場合、粒子径の割に残留磁化と保磁力の高いものとなりバランスが悪くなる。また、中心から表面に連続しない場合は、後述する金属成分との結合による効果が劣るものとなる。

【0022】マグネタイト粒子に対する前記ケイ素成分は粒子全体(以下、「総Si量」という。)で0.2~1.0wt%である。これはケイ素成分が0.2wt%未満の場合では残留磁化、保磁力、流動性において効果が少なく劣るものとなるからである。また、ケイ素成分が1.0wt%を超えた場合では電気抵抗、残留磁化、保磁力、流動性の改善効果は充分に得られるものの、耐

環境性、特に吸湿性の高い物となるうえ、経済的でないからである。

【0023】なお、ここでいうケイ素成分と金属成分との化合物とは、金属酸化物または水酸化物に取り込まれたケイ素成分をもつ複合酸化物をいう。

【0024】また、ここでいう表面露出ケイ素成分とは、下記の分析方法によって得られた値である。すなわち、試料0.900gを秤量し、1N-NaOH溶液25mLを加える。液を攪拌しながら45℃に加温し、粒子表面のケイ素成分を溶解する。未溶解物を濾過した後、溶出液を純水で125mLに定量し、溶出液に含まれるケイ素をプラズマ発光分析(ICP)で定量する。表面露出ケイ素成分 $= \{ [\text{溶出液に含まれるケイ素(g/L)} \times 125 \div 1000] / 0.900(\text{g}) \} \times 100$

【0025】なお、マグネタイト粒子全体の総Si量は試料を塩-フッ酸溶液に溶解し、プラズマ発光分析(ICP)で定量する。

【0026】本発明のマグネタイト粒子は上述のようにマグネタイト粒子の中心と表面の双方にケイ素成分が存在することが必要である。

【0027】また、本発明には粒子内にZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分とケイ素成分の複合化合物が粒子外殻部に存在することが必要である。

【0028】さらには、Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiは粒子内のその存在量が総量で金属元素に換算して(以下、「金属成分量」とは金属元素に換算したことを指す。)0.2~4.0wt%含有していることが好ましい。これは金属成分の総量が0.2wt%に満たない場合では、粒子外殻のケイ素成分と結合したZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分からなる金属化合物の形成が不十分となり、本発明の目的である、耐環境性、電気抵抗等の改善効果が小さくなるからである。また、総量が4.0wt%を超える場合では、飽和磁化を低下させ、吸油量を高くし、経済的にも好ましくないからである。

【0029】更に好ましくは、粒子内のZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分の分布について、マグネタイト粒子の外殻部と内殻部とでFeに対するZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti各成分の濃度を外殻部の方が高くなるように勾配をつけ、かつ、粒子全体中のZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Ti各成分の総量が各金属元素に換算してマグネタイト粒子に対して0.2~4.0wt%であるマグネタイト粒子が好ましい。上記濃度を外殻部の方が高くなる

ように勾配をつける方法としては、例えば連続的に変化させる方法、pHを調節する方法、段階的に添加する方法等、公知の手法があげられるが、何有限定されるものではない。ただし、粒子生成完了後の表面無機コートなどの方法で粒子表面に酸化物などを固着させる方法では、本発明の効果は十分に得ることができない。

【0030】更に好ましくは、粒子表面よりFeを粒子中の全Feに対して溶解率で20%及び40%溶解させた時のZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの各成分の存在量の総量が各々の時点での溶解Feに対して A_{20} (原子%)、 A_{40} (原子%)とすると、 A_{20} (原子%) $>A_{40}$ (原子%)の条件を満たすことである。さらに、好ましくは、 $0.01 \leq (2 \times A_{40} - A_{20}) / A_{20} < 1$ を満たすことである。これは、この条件外では本目的とする特性値に達するために使用する金属成分が多く必要となり経済的でなく、飽和磁化の低下をまねいたり、外殻部のケイ素成分とのバランスにより目的とする流動性と吸湿性のバランスが取りにくくなる方向になるからである。

【0031】また、本発明のマグネタイト粒子は吸油量が、20ml/100g以下が好ましい。これは、吸油量が20ml/100gを超える場合、樹脂との混合分散性が悪くなる恐れがありトナー化後の磁性粉の露出又は、こぼれによる画像特性に影響がでる可能性があるからである。

【0032】また、本発明のマグネタイト粒子は電気抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以上が好ましい。これは、 $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以下の場合トナーが必要とする帯電量を保持する事が困難な方向にあり画像濃度低下等のトナー特性に影響を及ぼす可能性があるからである。

【0033】また、本発明のマグネタイト粒子は、高温高湿下で吸湿させた後の含有水分率が0.5%以下である事が好ましい。これは、0.5%を超える場合、環境性、特に高湿度下における長期放置等において帯電特性の劣化を生じるおそれがあるからである。

【0034】ここでいう高温高湿下の吸湿、及び含有水分率とは、35℃、湿度85%で3日間、吸湿させた後、カールフィッシャー法にて150℃における水分率を測定した値の事をいう。

【0035】すなわち、粒子の中心から表面に連続的にケイ素成分を存在させ、かつケイ素成分を表面に露出させ、かつ金属成分を含有させる事、更に好ましくは、ケイ素成分及び金属成分をマグネタイト粒子のより外側に偏らせて存在させることで、より少量のケイ素成分、金属成分で本発明の課題を達成できる事を本願出願人等は見出した。

【0036】なぜ、本発明のマグネタイト粒子が本目的を達成したのかについての原因は定かではないが、ケイ素成分とZn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一

種以上の金属成分と結合した化合物が、粒子外殻を均一に被覆したためと推測する。すなわち、この金属化合物形成のため、本発明のケイ素成分は非常に微細な粒子となり、それが故に、マグネタイト粒子の成長につれて母体粒子内に円滑に、かつ、均一に取り込まれ、更には表面に薄く均一なケイ素成分が露出することになり少量の表面露出ケイ素成分においても流動性が十分だされ、更にはその相乗効果により、電気抵抗が高く、耐環境性に優れた粒子表面の平滑なマグネタイト粒子が得られたものと推察できる。

【0037】また、本発明のマグネタイト粒子は、粒子径に対し磁気特性のバランスの良い、とりわけ残留磁化、及び保磁力の低い物であることに加え、粒子表面をケイ素成分並びにFe以外の金属成分の存在濃度が高い為、磁気凝集の低下により、更に、流動性、及び分散性に寄与しているものと思われる。

【0038】次に、本発明の好ましい製造方法を説明する。

【0039】先づ、主成分が第一鉄塩である水溶液と、ケイ素成分、及び、鉄に対して1.0～1.1当量のアルカリを混合する。ここに用いられる第一鉄塩としては硫酸第一鉄が好ましい。また、ケイ素成分としては、ケイ酸化合物から調整された含水ケイ酸コロイドを含む溶液が好ましい。例えば、ケイ酸ソーダ等の使用により生成粒子中にケイ酸化合物(含水化合物を含む。)を生じせしめる事ができる。

【0040】この混合液に酸素含有ガス、望ましくは空気を吹き込み、60～100℃、好ましくは80～90℃で、酸化反応を行い、種晶を生成させる。この酸化反応量の制御は、反応中に未反応の水酸化第一鉄の分析と通気酸素含有ガス量を調節して行う。この酸化反応においては、pHを7～10、好ましくはpH7～9に維持することが肝要である。

【0041】この酸化反応の途中で、種晶生成量が全酸化量の1～30%、好ましくは5～25%となったときに、当初のアルカリに対して0.9～1.2当量、好ましくは1.05～1.15当量となる不足の鉄を追加する。ここで用いられる鉄としては、硫酸第一鉄等の第一鉄塩溶液が望ましい。

【0042】さらに、pH6～10、好ましくはpH6～9に維持しながら酸化反応を維持し、粒子を成長させる。この間、すなわち不足の鉄を追加してから反応が完結するまでの間に、Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd, Al, Sn, Mg, Tiの中から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分を含有する水溶液を反応系に添加する。

【0043】この際、添加される金属元素は水溶液であっても、水酸化物の状態であってもかまわない。また、2種以上の成分を添加する場合、2種別々に添加しても、2種混合したものを添加してもかまわない。

【0044】そして反応終了後、常法により洗浄、濾過、乾燥、粉碎し、マグネタイトを得る。

【0045】本発明では、上述の様に酸化反応中のpHを6～10好ましくはpHを6～9に調整することが好ましい。これは、酸化反応時のpHを9より高くすると、ケイ素成分がマグネタイト粒子中心に取り込まれやすくなり、その結果、粒子外殻及び表面露出のケイ素成分の存在量が不十分となるからである。また、金属成分と結合した化合物の形成において不十分となるからである。また、逆の場合は中心に取り込まれにくく表面に析出するからである。

【0046】本発明者等が酸化反応途中の粒子形状について観察した結果では、最初の反応で生成する種晶は不定形ではあるが粒度分布の狭い粒子の生成が認められる。その後、後半の中性域、弱アルカリ域(pH6～10)での反応で徐々に擬球状に変化していく。

【0047】

【実施例】以下実施例について説明する。

【0048】【実施例1】 Fe^{2+} 1.8mol/Lを含む硫酸第一鉄水溶液70Lと、Si品位13.4%のケイ酸ソーダ643g、水酸化ナトリウム10.6kgを混合し、全量を140Lとし、温度を90℃に維持しながら20L/minの空気を吹き込み、当初の水酸化第一鉄に対して、20%消費された時点で種晶生成を確認した。次いで、上記種晶粒子を含む水酸化鉄スラリーに反応当初に用いたものと同濃度の硫酸第一鉄水溶液10Lを加え、全量を150Lとし、充分均一に混合されたのを確認してからpH6～9、温度90℃にて、20L/minの空気を吹き込み酸化反応を進行した。途中、未反応の水酸化第一鉄濃度を調べながら、反応の進行率を調べ、その進行率が反応当初に対して45%進行した時点で0.1mol/Lの硫酸ニッケル水溶液10Lを約100分間かけて、酸化反応継続中のマグネタイトを含んだ水酸化第一鉄スラリーに添加し、pHを6～9に維持して酸化反応を完結した。反応が終了したマグネタイトスラリーは、常法により洗浄、濾過、乾燥、粉碎した。こうして得られたマグネタイトは、総Si量が0.7wt%、表面露出Si量が0.15wt%及びNi総量が0.5wt%であった。

【0049】このようにして得られたマグネタイトを、前記記載の A_{20} 原子%、 A_{40} 原子%、粒径、磁気特性、電気抵抗、表面露出ケイ素成分の存在量、凝集度、高温高湿での吸湿後の含有水分率、吸油量を測定し、結果を表1に示す。

【0050】測定方法

① 粒径…透過型電子顕微鏡写真(倍率30000倍)より写真上の粒子径を測定し、その平均値をもって粒径とした。

② 磁気特性…東英工業製、振動試料型磁力計「VSM-P7型」(商品名)を用いて、印加磁場10kOeで

測定した。

③ 電気抵抗…試料10gをホルダーに入れ600kg/cm²の圧力を加えて25mmφの鋭利型に成形後、電極を取り付け150kg/cm²の加圧状態で測定する。測定に使用した試料の厚さ、及び断面積と抵抗値から算出して、マグネタイト粒子の電気抵抗値を求めた。

④ 高温高湿で吸湿後の含有水分率(カルフィッシャー法)…乾燥機で150℃であらかじめ乾燥させたものを、高温高湿機(TABAI ESPEC CORP製「LHL-111」(商品名))を使用し、35℃、85%RHで3日間吸湿させたものを、Mitsubishi Chemical Ltd 製「WATER VAPORIZER VA-05」(商品名)にて150℃でマグネタイト粒子中の水分を蒸発させ、MITSUBISHI KASEI Corporation製「MOISTUR METER CA-03」(商品名)にて検出し、マグネタイト粒子中の含有水分率を測定した。

⑤ 吸油量…JIS K 5101によって測定した。

⑥ A₂₀原子%、A₄₀原子%…試料25gを1N-H₂SO₄水溶液に加え、60℃にて徐々に溶解し、その溶解過程で溶解液を各20mL採取し、メンブランフィルターで不溶解分を濾別した後、溶解分をプラズマ発光分析(ICP)で定量した。鉄が40%、20%溶解した時点での添加した金属成分の合計量を、溶解した鉄に対する存在率とした。

⑦ 凝集度…Hosokawa Micron 製「Powder Tester Type PT-E」(商品名)を用いて、振動時間65secにて測定した。測定結果を所定の計算式にて計算し、凝集度を求めた。そして、凝集度35%未満を低とし、35%以上を高とした。

【0051】[実施例2] 総Si量を0.5wt%、表面露出量を0.11wt%及び金属総量を4.0wt%となるように調整し、反応途中に添加する金属の種類をZn, Co, Ni, Mg, Ti, Mnとし、不足の鉄追加後の反応pHをpH6~10と変化させた以外は、実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0052】[実施例3] 総Si量を0.7wt%、表面露出量を0.25wt%及び金属総量を2.9wt%となるように調整し、反応途中に添加する金属の種類をZn, Mn, Cuとし、不足の鉄追加後の反応pHをpH6~8と変化させた以外は、実施例1と同様の操作により、マ

グネタイトを得た。

【0053】[実施例4] 総Si量を0.5wt%、表面露出量を0.11wt%及び金属総量を1.4wt%となるように調整し、反応途中に添加する金属の種類をZn, Mnとした以外は実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0054】[実施例5] 総Si量を0.3wt%、表面露出量を0.04wt%及び金属総量を2.5wt%となるように調整し、反応途中に添加する金属の種類をZn, Mn, Cu, Niとした以外は実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0055】[実施例6] 総Si量を0.9wt%、表面露出量を0.02wt%及び金属総量を0.3wt%となるように調整し、反応途中に添加する金属の種類をCoとし、不足の鉄追加後の反応pHをpH6~10と変化させた以外は、実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0056】[比較例1] 粒子内の金属成分の勾配を変化させた以外は実施例4と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0057】[比較例2] 金属を添加せず、総Si量を1.5wt%、表面露出量を0.55wt%とした以外は実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0058】[比較例3] 総Si量を0.8wt%とし、金属総量を2.9wt%とし、表面露出量を零とし、反応途中に添加する金属の種類をZn, Mn, Niとし、不足の鉄追加後の反応pHをpH10~11と変化させた以外は、実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0059】[比較例4] 金属総量を5.5wt%とした以外は実施例2と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0060】[比較例5] ケイ酸ソーダを添加せず、金属総量2.0wt%とし、反応途中に添加する金属の種類をZn, Mn, Niとした以外は実施例1と同様の操作により、マグネタイトを得た。

【0061】以上の結果を「表1」に示す。

【0062】

【表1】

	鉄添加後 反応油	添加金属種類	総Si量 重量%	表面露出Si量 重量%	金属総量 重量%	A ₁₀ 原子%	粒径 μm	σ ₁ emu/g	σ ₂ emu/g	Hc Oe	電気抵抗 Ωcm	吸油量 ml/100g	水分率 重量%	凝集度
実施例1	6-9	Ni	0.7	0.15	0.5	2.2	1.8	83.5	3.7	48	1.2×10 ⁴	19	0.42	低
実施例2	6-10	Zn, Co, Ni, Mg, Ti, Mn	0.5	0.11	4.0	23.9	14.6	80.5	4.8	55	5.0×10 ⁴	18	0.38	低
実施例3	6-8	Zn, Mn, Cu	0.7	0.25	2.9	19.9	10.3	81.3	3.4	40	2.0×10 ⁴	19	0.45	低
実施例4	6-9	Zn, Mn	0.5	0.11	1.4	7.2	3.9	84.0	3.6	43	1.4×10 ⁴	17	0.37	低
実施例5	6-9	Zn, Mn, Cu, Ni	0.3	0.04	2.5	19.9	10.3	85.5	5.8	65	5.0×10 ⁴	17	0.35	低
実施例6	6-10	Co	0.9	0.02	0.3	1.9	1.0	82.0	4.4	51	5.0×10 ⁴	20	0.38	低
比較例1	6-9	Zn, Mn	0.5	0.11	2.9	1.2	4.3	82.5	4.0	48	9.0×10 ⁴	21	0.45	高
比較例2	6-9	-	1.5	0.55	-	-	-	77.0	4.5	53	5.0×10 ⁴	26	1.20	低
比較例3	10-11	Zn, Mn, Ni	0.8	0.00	2.9	19.9	10.3	80.5	5.9	60	4.0×10 ⁴	18	0.35	高
比較例4	6-9	Zn, Co, Ni, Cu, Ti, Mn	0.5	0.11	5.5	39.0	20.5	74.3	4.8	57	3.0×10 ⁴	23	0.75	高
比較例5	6-9	Zn, Mn, Ni	-	-	2.0	10.1	5.5	85.5	7.5	67	3.0×10 ⁴	19	0.45	高

* A₁₀, A₁₁は各々の割合まで溶解したFe量に対する金属成分総量存在率 原子%

【0063】「表1」の結果に示されるように、本発明によって得られた実施例1～6のマグネタイト粒子は、電気抵抗、残留磁化、吸油量、含有水分率及び凝集度のいずれの特性も良好であった。

【0064】これに対して、比較例1のマグネタイト粒子は、粒子表面に金属成分が少ないため、電気抵抗及び凝集度が共に劣る粒子となった。

【0065】また、比較例2のマグネタイト粒子は、Siの存在量も多く、また、粒子表面にSiが多く露出しているため、電気抵抗及び凝集度は良好なものの、吸油

量及び含有水分率が共に高い粒子となった。

【0066】これに対して、粒子中心にはケイ素を含有するものの、表面には全く存在しない比較例3においては、吸油量及び含有水分率は良好なものの、粒子表面にケイ素成分がないことにより、添加量の割に電気抵抗が低く、そして凝集度が高く、流動性に劣るものとなった。

【0067】また、金属量の多い比較例4については、電気抵抗は十分に改良されているが、吸油量、含有水分率及び凝集度が共に高く、かつ、飽和磁化の低下を招い

た。

【0068】また、更には、粒子中心にケイ素を含有しない比較例5においては、粒子中心にケイ素が含有されていないために、残留磁化が粒子径の割に高く、かつ電気抵抗が低く、流動性に劣るものとなった。

【0069】

【発明の効果】以上のことより、本発明によるマグネタ

イト粒子は、ケイ素成分が粒子中心から表面まで連続的に存在し、かつ、粒子表面をケイ素成分と結合した請求項記載の金属成分が被覆することにより、吸油量が低く、電気抵抗が高く、磁気特性、耐環境性、流動性に優れていることにより、静電複写磁性トナー用として好適である。